



GAU 2

A33169 PCT USA - 070255.0590

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Cabeo et al.
Serial No. : 09/594,905
Filed : June 15, 2000
For : METHOD AND ARRANGEMENT FOR
PLASM BORONIZING

Group Art Unit: 2855

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

RECEIVED

NOV 21 2000

GROUP 1700

A claim for priority is hereby made under the provisions of 35 U.S.C. § 119 for the above-identified continuation application of International Application PCT/EP98/08079 filed December 11, 1998, claiming priority of German Application No. 197 55 595.0 filed December 15, 1997. These applications are listed in the declaration to the application, Serial No. 09/594,905, filed June 15, 2000. A certified copy of the German application is enclosed.

Respectfully submitted,

Ronald B. Hildreth
Patent Office Reg. No. 19,498

(212) 408-2544
Attorney for Applicants

Baker Botts L.L.P.
30 Rockefeller Plaza
New York NY 10112

RECEIVED
OCT 18 2000
TECHNOLOGY CENTER 2800

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

197 55 595.0

RECEIVED

NOV 21 2000

Anmeldetag:

15. Dezember 1997

GROUP 1700

Anmelder/Inhaber:

VOLKSWAGEN AG, Wolfsburg/DE

Bezeichnung:

Plasmaborierung

IPC:

C 23 C 8/08

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Juni 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

RECEIVED
OCT 16 2000
TECHNOLOGY CENTER 2800



Plasmaborierung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren, wobei man einem Reaktor ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem Reaktor eine Glimmentladung erzeugt sowie eine entsprechende Vorrichtung zur Anwendung eines solchen Verfahrens.

Das zu den thermochemischen Behandlungsverfahren zählende Borieren ermöglicht vorzugsweise an metallischen Bauteilen die Erzeugung verschleißfester Oberflächenschichten, die gegen hohe abrasive und adhäsive Verschleißbeanspruchung ausgezeichnet schützen. Industriell angewendete Borierv Verfahren arbeiten bislang häufig mit festen Borspendermedien in Form von z. B. Pulvern oder Pasten. Diese Verfahren haben jedoch eine Reihe von Nachteilen, die die Erzeugung von Boriden auf bestimmte Anwendungsfälle beschränkt, für die keine alternativen Behandlungen mit einem vergleichbaren Verschleißschutz existieren. Zu diesen Nachteilen gehören z. B. der hohe manuelle Aufwand durch das Handling. Das Bauteil muß in Pulver eingepackt werden bzw. die Borierpaste muß verstrichen werden und anschließend müssen die Boriermittelreste entfernt werden. Die Boriermittelreste sind aus ökologischen Gründen auf geeigneten Deponien zu entsorgen. Die bekannten Verfahren sind häufig nicht oder nicht ausreichend regelbar. Eine Automatisierung der Verfahren ist nicht möglich.

Es wurden daher Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren entwickelt, bei denen man einem Reaktor ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem Reaktor eine Glimmentladung erzeugt. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der DE 196 02 639 A1 beschrieben. Bereits in dieser Druckschrift ist die Problematik beim Plasmaborieren von z. B. metallischen Oberflächen angesprochen, die darin besteht, daß sich Schichten mit einem nicht unwesentlichen Anteil an Poren bilden. Dies wirkt sich negativ auf die Verschleißbeständigkeit der borierten Oberfläche aus. Aber auch das Verfahren zur

Plasmaborierung, wie es in der genannten Druckschrift beschrieben ist, konnte nicht zur industriellen Serienanwendungen entwickelt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin ein Verfahren der eingangs genannten Gattung zu schaffen, das zuverlässig zu porenfreien borierten Oberflächen führt und daher für eine industrielle Serienanwendung geeignet ist.

Die Lösung dieser Aufgabe liefert ein erfindungsgemäßes Verfahren der eingangs genannten Gattung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. der unabhängigen Ansprüche 2, 3 oder 4.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren umfassend einen Reaktor mit einem Behandlungsraum, dem man ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem man eine Glimmentladung erzeugt mit den Merkmalen des Anspruchs 20. Diese Vorrichtung ist zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß einer der vorgenannten Varianten geeignet und wird weiter unten noch näher beschrieben.

Zunächst wird das erfindungsgemäße Verfahren in seinen verschiedenen Alternativen näher beschrieben. Durch umfangreiche Versuche konnte festgestellt werden, daß es beim Plasmaborieren wesentlich auf die Auswahl der Parameter der Erzeugung des in dem Behandlungsraum des Reaktors erzeugten Plasmas ankommt. Es wurde überraschend festgestellt, daß diese Parameter vorteilhaft so auszuwählen sind, daß man einen erhöhten Anteil an angeregten Borpartikeln im Plasma erhält. Enthält das Plasma größere Anteile an angeregtem Bor, führt dies zu porenarmen Schichten. Dies konnte im Rahmen der Entwicklungsarbeit zu dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise durch optische Emissionsspektroskopie bzw. Plasmaanalytik nachgewiesen werden. Sind dagegen in dem Plasma angeregte BCl Partikel mit hohem Gehalt enthalten, dann führt dies zu porenreichen Schichten was aus den bereits oben erwähnten Gründen zu vermeiden ist. Die Erfinder konnten im Rahmen der Untersuchungen feststellen, daß verschiedene Parameter sowohl hinsichtlich der Erzeugung des Plasmas als auch hinsichtlich der einzelnen Komponenten, die in dem dem Reaktor zuzuführenden Gasmedium enthalten sind, den anzustrebenden Gehalt an angeregten Borpartikeln beeinflussen können. Wichtig

ist, daß bestimmte Schwellenwerte an angeregtem Bor im Plasma erreicht werden, um die gewünschte porenarme Schicht zu erzielen.

Im Rahmen einer Variante des erfindungsgemäßen Plasmaborierungsverfahrens erzeugt man die Glimmentladung vorzugsweise mit einer gepulsten Gleichspannung. Dabei wurde überraschend gefunden, daß das Tastverhältnis definiert als das Verhältnis zwischen der zeitlichen Länge des Spannungspulses zu der nachfolgenden Pulspause die gewünschte Erzeugung eines erhöhten Gehalts an angeregten Borpartikeln und somit eine Steuerung des Verfahrens zur Plasmaerzeugung in dem angestrebten Sinne ermöglicht. Gemäß einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens sollte dieses Tastverhältnis größer als 1,1 sein, vorzugsweise liegt es in dem Bereich zwischen etwa 1,25 : 1 bis 5 : 1, weiter vorzugsweise in dem Bereich zwischen 1,5 : 1 und 3,5 : 1. Vorzugsweise liegt weiterhin die Periodendauer, d. h. die Summe der Zeitdauer des Spannungspulses und der Pulspause bei unterhalb von etwa 230 μ s und insbesondere ≥ 50 μ s.

Weiter vorzugsweise liegt die Periodendauer bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß einer Variante unterhalb von etwa 230 μ s und oberhalb 50 μ s, z. B. bei etwa 210 μ s. Die für den gepulsten Gleichstrom zur Erzeugung der Glimmentladung angelegte Spannung liegt gemäß einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 500 Volt und etwa 1000 Volt, vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 600 Volt und etwa 900 Volt, weiter vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 650 Volt und etwa 800 Volt. Es wurde weiterhin gefunden, daß bei Arbeiten mit einer höheren Spannung die Verwendung einer längeren Pulspause vorteilhaft ist. Es läßt sich aber auch bei Anlegen einer geringeren Spannung vorzugsweise innerhalb der oben angegebenen Spannungsbereiche ein gutes Ergebnis erzielen, wobei hier auch die Zusammensetzung der einzelnen Komponenten des dem Reaktor zugeführten Gasmediums einen Einfluß ausüben kann.

Vorzugsweise verwendet man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren als eine erste Komponente des dem Reaktor zugeführten Gasmediums ein Borspendermedium in Form eines Bortrihalogenids, z. B. Bortrichlorid oder Bortrifluorid. Vorzugsweise verwendet man als zweite Komponente des Gasmediums gasförmigen Wasserstoff und gegebenenfalls verwendet man als dritte Komponente des Gasmediums ein Edelgas, z. B. Argon. Es wurde gefunden, daß bei Einsatz von Argon als dritter Komponente auch bereits

bei Einsatz geringerer Spannungen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gute Boridschichten erzeugt werden können.

Der Gehalt des Bortrihalogenids als Borspendermedium in dem zugeführten Gasmedium beeinflusst in der Regel die Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der Gehalt an Bortrihalogenid darf nicht zu gering sein und sollte in der Regel nicht unterhalb von 1 Vol.-% liegen, da dann in der Regel keine geeignete Boridschicht erhalten wird. Vorzugsweise liegt im Rahmen einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens der Gehalt an Bortrihalogenid im Bereich von etwa 2 Vol.-% bis 50 Vol.-%, wobei bei zu hohen Gehalten allerdings zu beachten ist, daß man einen relativ hohen Bortrihalogenidverlust erhält. Dieser Bortrihalogenidverlust findet sich im Abgas des Reaktors wieder und führt damit auch zu einem erhöhten Aufwand bei der Entsorgung bzw. Reinigung des Abgases. Besonders gute Ergebnisse wurden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten, wenn man vorzugsweise mit einem Gehalt des Bortrihalogenids im Bereich von zwischen etwa 2 Vol.-% und 10 Vol.-% arbeitet, beispielsweise mit ungefähr 7,5 Vol.-% Bortrihalogenid. Verwendet man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Edelgas als dritte Komponente des Gasmediums, dann liegt der Gehalt des Edelgases, z. B. Argon, vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 0 Vol.-% und etwa 20 Vol.-%. Als zweite Komponente wird vorzugsweise gasförmiger Wasserstoff verwendet in einer Menge, die dem Restgehalt des Gasmediums entspricht, der sich aus den oben angegebenen bevorzugten Bereichen für die beiden anderen Komponenten Bortrihalogenid und Edelgas ergibt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet man vorzugsweise im Niederdruckbereich, beispielsweise in einem Bereich zwischen etwa 0,5 und etwa 15 hPa, vorzugsweise in einem Bereich zwischen etwa 1 bis 10 hPa.

Die Einstellung der gewünschten Parameter zur Erzielung des angestrebten Effekts kann man z. B. so vornehmen, daß man den Anteil an angeregten Borpartikeln im Plasma analytisch bestimmt und dann ein oder mehrere der Verfahrensparameter zur Erzeugung der Glimmentladung wie Spannung, Tastverhältnis, Frequenz, Temperatur, Druck etc. entsprechend verändert.

Gemäß einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man die Erzeugung der Boridschicht auch in mehreren Stufen vornehmen, wobei man z. B. in einer ersten Stufe bei einer geringeren Behandlungstemperatur arbeitet, um dadurch die ebenfalls für die Bildung von Poren verantwortliche Halogenidbildung im Plasma zu vermeiden. In dieser ersten Verfahrensstufe erzeugt man dann zunächst eine zwar dünnere aber geschlossene Boridschicht, die gegen einen korrosiven Angriff resistenter ist. Im Anschluß daran kann man dann in einer zweiten Behandlungsstufe die Behandlungstemperatur anheben, um dadurch die Diffusion der Borpartikel und damit die Bildung einer Schicht mit zunehmender Schichtdicke zu begünstigen. Auch wenn man in einem solchen zweistufigem oder gegebenenfalls mehrstufigem Verfahren einen der Parameter, wie z. B. hier die Behandlungstemperatur ändert, ist zu beachten, daß auch die Wahl der übrigen Verfahrensparameter so zu erfolgen hat, daß möglichst ein erhöhter Gehalt an angeregten Borpartikeln im Plasma erhalten wird, um die Boridbildungsreaktion zu begünstigen und einen korrosiven Angriff zu vermeiden.

Es hat sich gezeigt, daß im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens der über das Plasma einstellbare Strom in der Regel einen wesentlichen Einfluß hat. Die Beeinflussung der Schichtcharakteristik bzw. die Unterdrückung der Porenbildung, verursacht durch die in der Behandlungsatmosphäre vorhandenen Chlorspezies, und die Begünstigung der Boridbildung, als zwei gegeneinander konkurrierende Reaktionen, werden über diesen und die übrigen Plasmaparameter bestimmt. In Abhängigkeit von dem Tastverhältnis und der Gaszusammensetzung kann über eine definiert einzustellende Spannung ein Plasmazustand erzielt werden, der durch eine hohe Teilchendichte an Bor abgebenden Spezies gekennzeichnet ist, so daß die Boridbildung bevorzugt stattfindet. Die Analyse der Plasmazustände kann beispielsweise mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie durchgeführt werden. Hierbei hat sich gezeigt, daß besonders die Signale für das angeregte Bor, das angeregte BCl und das Cl^+ -Signal zur Optimierung der Schichtcharakteristik herangezogen werden können. Als günstig haben sich Verfahrensführungen erwiesen, bei denen die Analysemethoden hohe B-Signale aufzeigen. Dies ist beispielsweise mit Spannungen in einem mittleren Bereich von vorzugsweise etwa 650 Volt bis 800 Volt möglich, wobei weiterhin der Gehalt an Bortrihalogenid im Gasmedium und das Tastverhältnis des gepulsten Gleichstroms eine Rolle spielen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für industrielle Anwendungen und konnte zur Serienreife entwickelt werden. Gegenüber anderen bekannten Borierv Verfahren der

eingangs genannten Art, die mit festen Borspendermedien arbeiten zeigt das Plasmaborieren mit gasförmigem Borspendermedium ein enormes Verbesserungspotential. Das Handling der zu behandelnden Bauteile konnte auf ein Minimum gesenkt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Automatisierung. Über die Änderung der Behandlungszeit ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Änderung der Gaszusammensetzung möglich, so daß dadurch auf die Schichtbildung Einfluß genommen werden kann, wobei insbesondere auf die Vermeidung der FeB-Bildung zu achten ist. Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren dem Umweltgedanken Rechnung, da die zu entsorgenden Boriermittelreste minimiert werden können.

Industrielle Einsatzbereiche für das erfindungsgemäße Verfahren sind z. B. das Borieren von Metallteilen zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit der Oberflächen von Bauteilen, die abrasiv bzw. adhäsiv besonders hoch beansprucht werden. Das Verfahren gemäß der Erfindung eignet sich z. B. für die Anwendung auf Bauteile in der Automobilindustrie beispielsweise für Zahnräder, Hydrostößel, Nockenwellen, Ölpumpenantriebe z. B. mit gekreuzten Achsen, Schrägverzahnungen, weiterhin für Extruderschnecken und andere Baukomponenten, die einer erhöhten Beanspruchung ausgesetzt sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiter eine Vorrichtung zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren umfassend einen Reaktor, dem ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zugeführt werden kann und in dem eine Glimmentladung erzeugt wird. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Plasmagenerator aufweist, der eine gepulste Gleichspannung mit einer veränderbaren Pulsbreite und/oder Pulspause liefert.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Vorrichtung wenigstens einen Massendurchflußmesser auf für die Messung und/oder Einstellung der Zusammensetzung und/oder des Durchflusses eines oder mehrerer der Gase in dem Gasmedium. Man kann damit jederzeit messen, welche momentane Gaszusammensetzung das dem Reaktor zugeführte Gasmedium aufweist und kann daraufhin die Zusammensetzung des Gasmediums verändern und/oder den jeweiligen Durchfluß eines oder mehrerer der in dem Gasmedium enthaltenen Gase verändern. Dadurch ist es möglich, Einfluß auf das Verfahren zu nehmen. Man kann beispielsweise durch eine Änderung der Gaszusammensetzung während des Verfahrens Einfluß auf die Schichtbildung nehmen,

dies dabei wiederum gegebenenfalls in Abhängigkeit von den Ergebnissen der Analyse der ermittelten Partikelzusammensetzung im Plasma. Vorzugsweise arbeitet man mit einem Gasmedium, das zwei oder drei Komponenten enthält, beispielsweise ein Bortrihalogenid, Wasserstoff und ein Edelgas. Es sind daher vorzugsweise drei Massendurchflußmesser vorhanden, jeweils für die Messung und/oder Einstellung des Durchflusses jeder dieser drei Komponenten.

Vorzugsweise verwendet man für die erfindungsgemäße Vorrichtung einen gasartunabhängigen Druckmesser, um den Behandlungsdruck zu messen. Dieser gasartunabhängige Druckmesser ist vorzugsweise rechnergesteuert geregelt.



Die Verteilung des Gases im Behandlungsraum des Reaktors kann man z. B. über eine Gasdusche vornehmen.

Weiterhin, im Fall eines thermisch zersetzbaren Borspenders, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, einen gekühlten Gaseinlaß zu verwenden, da man so eine bessere Ausnutzung des eingeleiteten Borspendermediums erzielen kann.

Aus umwelttechnischen Gründen ist es gemäß einer Weiterbildung der Erfindung weiterhin vorteilhaft, eine Gasreinigungseinrichtung zu verwenden für die Abgasbehandlung, um den Boranteil im Abgas zu minimieren und damit die Umweltbelastung des Verfahrens. Beispielsweise kann man hierzu eine solche Anordnung verwenden, bei der die Gasreinigungseinrichtung einer an den Behandlungsraum angeschlossenen Vakuumpumpe nachgeschaltet ist.



Um die gewünschte Behandlungstemperatur zu erzielen, kann gemäß einer Weiterbildung der Erfindung der Reaktor eine Zusatzheizung aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, das mittels einer Vorrichtung mit den Merkmalen eines der Vorrichtungsansprüche 16 bis 25 durchgeführt wird.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben. Dabei zeigen

Fig. 1 eine schematisch vereinfachte Darstellung einer erfindungsgemäßen Anlage zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren

Fig. 2 ein Diagramm betreffend die zeitliche Änderung der Spannung bei dem gepulsten Gleichstrom der für ein erfindungsgemäßes Verfahren verwendet wird.

Zunächst wird auf Fig. 1 Bezug genommen. Die Darstellung zeigt ein Schema des Anlagenaufbaus einer Anlage wie sie in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren verwendbar ist. Die Anlage umfaßt einen Reaktor 10 mit einem Behandlungsraum 11, in dem das Plasma erzeugt wird. Der Behandlungsraum 11 des Reaktors 10 wird beschickt mit einem Borspendermedium, das über einen Gaseinlaß 12 und die Zufuhrleitung 13 in den Behandlungsraum 11 gelangt. An die Zufuhrleitung 13 sind insgesamt drei Speiseleitungen angeschlossen, über die die einzelnen Komponenten des Behandlungsgases zugeführt werden. Diese Komponenten sind zum einen das Bortrihalogenid, z. B. Bortrichlorid oder Bortrifluorid, das über die Zweigleitung 14 zugeführt wird, die in die Zufuhrleitung 13 einmündet. Die zweite Komponente ist Wasserstoffgas, das über die Zweigleitung 15 zugeführt wird, die ebenfalls in die Zufuhrleitung 13 einmündet. Die dritte Komponente ist ein Edelgas, z. B. Argon das über die Zweigleitung 16 zugeführt wird, die ebenfalls in die Zufuhrleitung 13 einmündet. Für alle drei Komponenten sind jeweils Massendurchflußmesser 17, 18 bzw. 19 vorgesehen, mittels derer der Durchfluß der jeweiligen Komponente des Behandlungsgases einstellbar und messbar ist.

Der Reaktor 10 umfaßt weiterhin eine Chargierplatte 20, die sich im Reaktorraum 11 befindet und auf zwei Stützisolatoren und der stromführenden Stütze aufliegt (nicht dargestellt). Die Versorgung mit Spannung zur Erzeugung der Glimmentladung erfolgt über die schematisch dargestellte Spannungsversorgungsleitung 21. Der Plasmagenerator liefert eine gepulste Gleichspannung mit einer veränderbaren Pulsbreite bzw. Pulspause wie noch weiter unten erläutert wird.

Die Zusammensetzung und der Durchfluß des Behandlungsgases werden mit Hilfe der Massendurchflußmesser 17, 18, 19 eingestellt. Die Messung des Behandlungsdruckes

erfolgt über einen gasartunabhängigen Druckmesser und wird außerdem rechnergesteuert geregelt. Die Druckmessung und Druckregelung erfolgt mittels der in dem Schema mit 22 bezeichneten Einrichtung, die über die Leitung 23 mit dem Behandlungsraum 11 verbunden ist. An diese Leitung 23 ist der Druckregelung 22 nachgeschaltet eine Vakuumpumpe 24 angeschlossen. Dieser Vakuumpumpe 24 nachgeschaltet befindet sich in dieser Abgasleitung eine Einrichtung 25 zur Abgasreinigung, die für eine ausreichende Abgasbehandlung sorgt.

Die Regelung der Temperatur des Plasmagenerators erfolgt über die Temperaturregelungseinrichtung 26 und die Leitung 27.

Die erfindungsgemäße Anlage verfügt außerdem über eine Zusatzheizung 28, die im Reaktor 10 untergebracht ist zur Erzielung der gewünschten Behandlungstemperatur im Behandlungsraum 11.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht arbeitet vorzugsweise im Niederdruckbereich, z. B. im Bereich von 1 bis 10 hPa, und wird durch eine elektrische Aktivierung der Gasatmosphäre unterstützt. Die zu behandelnden (borierenden) Bauteile werden kathodisch gegen die Behälterwand des Behandlungsraums geschaltet. Das vorzugsweise aus Bortrihalogenid, z. B. Bortrichlorid oder Bortriflorid, Wasserstoff und Edelgas bestehende Gasmedium wird in den Behandlungsraum 11 gegeben und erfährt neben der thermischen eine elektrische Aktivierung durch Glimmentladung. Die Behandlungstemperatur ist abhängig von dem zu borierenden Werkstoff der jeweiligen Bauteile und liegt beispielsweise oberhalb von 700 °C, vorzugsweise bei 800 °C oder darüber.

Es wird vorzugsweise eine gepulste Gleichspannung angelegt, um eine Aktivierung der Oberfläche durch den Edelgas-Ionenbeschuß vor der Behandlungsphase zu ermöglichen. Darüber hinaus werden während der Behandlung aktive angeregte Borpartikel erzeugt, die zur Oberfläche des Bauteils gelangen und dort in erster Linie durch Diffusion Boride bilden. Die Reduktion des in der Atmosphäre vorliegenden Halogens, das aus dem Bortrihalogenid erzeugt wird, wird durch den im Plasma erzeugten atomaren Wasserstoff, der aus dem zugeführten H₂ Gas entsteht, begünstigt.

Das Diagramm gemäß Fig. 2 zeigt beispielhaft einen möglichen Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit für einen gepulsten Gleichstrom wie er für ein erfindungsgemäßes Verfahren besonders vorteilhaft ist. Die Spannung liegt z. B. in einem mittleren Bereich bei 650 Volt, wobei der Spannungsimpuls beispielsweise 160 μ s aufrechterhalten wird und die Pulspause beispielsweise 50 μ s beträgt. Die Pulspause ist also etwa um den Faktor 3 kürzer als die Dauer des Gleichspannungspulses. Die Periodendauer beträgt in dem Ausführungsbeispiel 210 μ s und somit beträgt die Frequenz 4,762 kHz. Das Tastverhältnis definiert als das Verhältnis aus der Länge der Pulsdauer zur Pulspause innerhalb eines Pulses liegt in dem Ausführungsbeispiel bei 3,2. Es wurde festgestellt, daß man bei Verwendung einer relativ hohen Spannung eine längere Pulspause benötigt. Bei Verwendung von Argon im Behandlungsgas lassen sich aber auch bei relativ geringen Spannungen, z. B. im Bereich oberhalb von 500 Volt gute Ergebnisse erzielen.

K 6846/1770-hvb-gl

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren bei dem man einem Behandlungsraum eines Reaktors ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem Reaktor eine Glimmentladung erzeugt, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Glimmentladung die Menge mindestens eines angeregten Borspendermediumprodukts bestimmt und die Parameter der Erzeugung des in dem Behandlungsraum (11) des Reaktors (10) erzeugten Plasmas so wählt, daß eine Mindest- und/oder Höchstmenge des bzw. der bestimmten angeregten Borspendermediumprodukte und/oder ein Mindest- und/oder Höchstwert einer Relation mit einem oder mehreren der bestimmten angeregten Borspendermediumprodukte eingehalten wird.
2. Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren bei dem man einem Reaktor ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem Reaktor eine Glimmentladung erzeugt, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung der Glimmentladung eine gepulste Gleichspannung mit einem Tastverhältnis größer als 1,1 verwendet.
3. Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren, bei dem man einem Reaktor ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem Reaktor eine Glimmentladung erzeugt, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung der Glimmentladung eine Gleichspannung mit einer Periodendauer kleiner als 230 μ s und insbesondere ≥ 50 μ s verwendet.
4. Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren bei dem man einem Behandlungsraum eines Reaktors ein ein

Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem Reaktor eine Glimmentladung erzeugt, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst in einer ersten Stufe bei einer geringeren Behandlungstemperatur arbeitet, um eine zunächst dünnere, insbesondere geschlossene Boridschicht zu erzeugen, und man im Anschluß daran in einer zweiten Behandlungsstufe mit höherer Behandlungstemperatur arbeitet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die kennzeichnenden Merkmale eines der Ansprüche 2, 3 und/oder 4.
6. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch die kennzeichnenden Merkmale eines der Ansprüche 3 und/oder 4.
7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst in einer ersten Stufe bei einer geringeren Behandlungstemperatur arbeitet, um eine zunächst dünnere, insbesondere geschlossene Boridschicht zu erzeugen, und man im Anschluß daran in einer zweiten Behandlungsstufe mit höherer Behandlungstemperatur arbeitet.
8. Verfahren nach Anspruch 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des angeregten Borspendermediums zumindest relativ bestimmt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des angeregten Borspendermediums spektroskopisch bestimmt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 5, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als angeregtes Borspendermediumprodukt zumindest angeregtes Bor bestimmt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung des Mindest- und/oder Höchstwertes die bestimmte Menge des angeregten Borspendermediums mit einer bestimmten Menge mindestens eines weiteren Borspendermediumproduktes ins Verhältnis gesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gasmedium zuführt, das als Borspendermedium ein Bortrihalogenid in einem Gehalt größer als etwa 1 Vol.-% und daneben Wasserstoff sowie gegebenenfalls ein Edelgas enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung des Plasmas eine gepulste Gleichspannung mit einem Tastverhältnis im Bereich von etwa 1,1 : 1 bis 5 : 1, vorzugsweise im Bereich von etwa 1,5 : 1 bis 3,5 : 1 verwendet.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung des Plasmas eine gepulste Gleichspannung mit einer Periodendauer kleiner als etwa 210 µs und insbesondere ≥ 50 µs verwendet.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung der Glimmentladung eine gepulste Gleichspannung im Bereich zwischen etwa 500 Volt bis etwa 1000 Volt, vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 600 Volt bis etwa 900 Volt, weiter vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 650 Volt und etwa 800 Volt verwendet.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Niederdruckbereich zwischen etwa 0,5 und etwa 15 hPa arbeitet, vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 1 und etwa 10 hPa.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gasmedium zuführt, das ein Bortrihalogenid mit einem Gehalt zwischen 2 Vol.-% bis etwa 50 Vol.-%, vorzugsweise mit einem Gehalt zwischen etwa 2 Vol.-% bis etwa 10 Vol.-% enthält.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gasmedium zuführt, das bis 20 Vol.-% eines Edelgases, vorzugsweise Argon, 2 Vol.-% bis 50 Vol.-% an Bortrihalogenid, vorzugsweise 2 Vol.-% bis 10 Vol.-% an Bortrihalogenid und im übrigen Wasserstoff enthält.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Borspendermedium BCl_3 oder BF_3 verwendet.
20. Vorrichtung zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren umfassend einen Reaktor mit einem Behandlungsraum in dem eine Glimmentladung erzeugt wird und eine Zuführeinrichtung über die dem Reaktor ein ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung einen Plasmagenerator aufweist, der eine gepulste Gleichspannung mit einer veränderbaren Pulsbreite und/oder Pulspause liefert.
21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Massendurchflußmesser (17, 18, 19) vorgesehen ist für die Messung und/oder Einstellung der Zusammensetzung und/oder des Durchflusses wenigstens eines der Gase in dem Gasmedium.
22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei, vorzugsweise drei Massendurchflußmesser (17, 18, 19) vorhanden sind jeweils für die Messung und/oder Einstellung des Durchflusses von Borspendermedium und/oder Wasserstoff und/oder Edelgas.
23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß ein gasartunabhängiger (22) Druckmesser für die Messung des Behandlungsdrucks vorgesehen ist.
24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der gasartunabhängige Druckmesser (22) für die Messung des Behandlungsdruckes rechnergesteuert geregelt wird.
25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Verteilung des Gases im Behandlungsraum über eine Gasdusche erfolgt.

26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen gekühlten Gaseinlaß insbesondere für das eingeleitete Borspendermedium aufweist.
27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Gasreinigungseinrichtung (25) für die Abgasbehandlung aufweist.
28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasreinigungseinrichtung (25) einer an den Behandlungsraum angeschlossenen Vakuumpumpe (24) nachgeschaltet ist.
29. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß für den Reaktor (11) eine Zusatzheizung (28) zur Erzielung einer gewünschten Behandlungstemperatur vorgesehen ist.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß es mittels einer Vorrichtung mit den Merkmalen eines der Ansprüche 20 bis 29 durchgeführt wird.

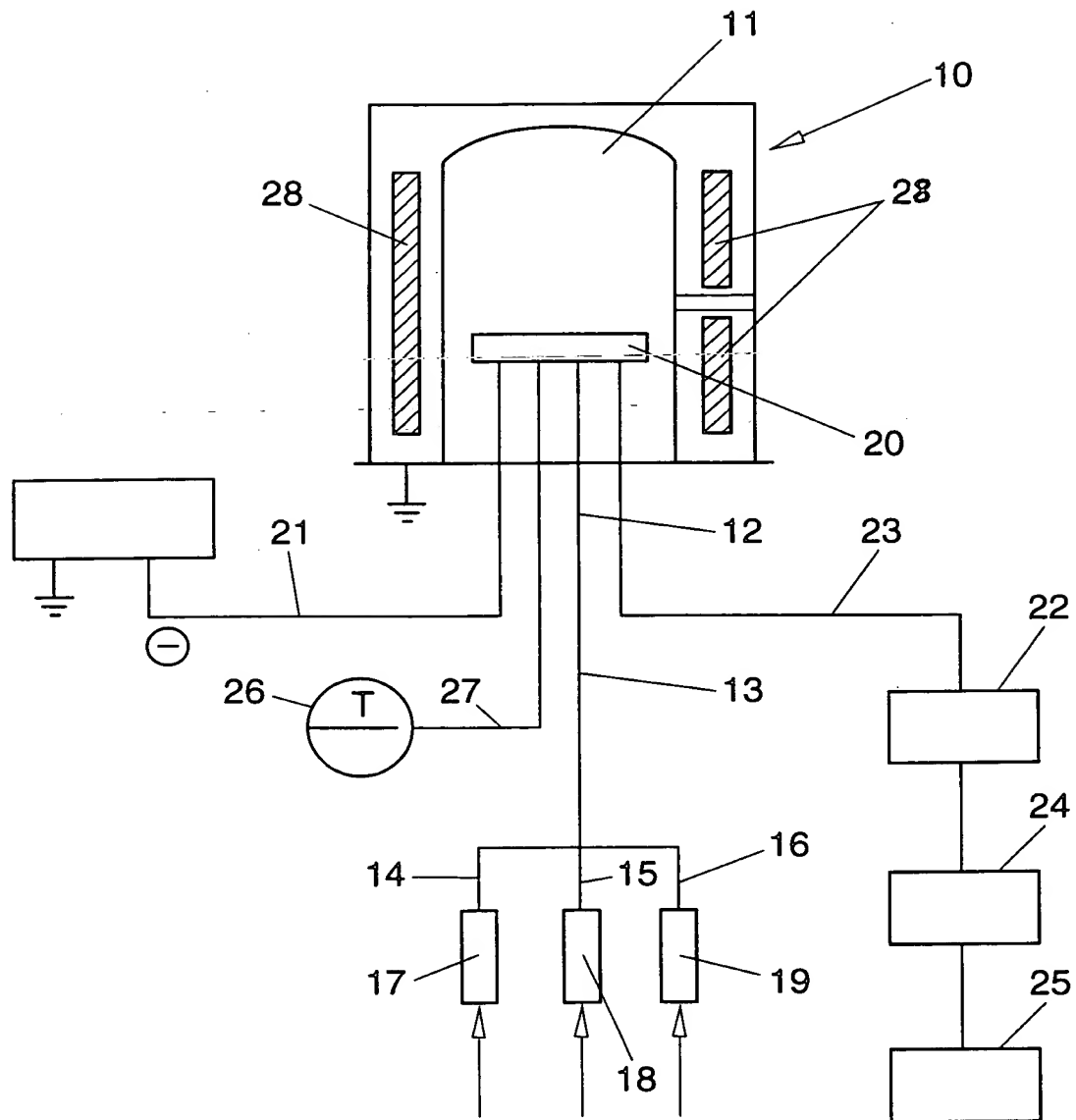


FIG. 1

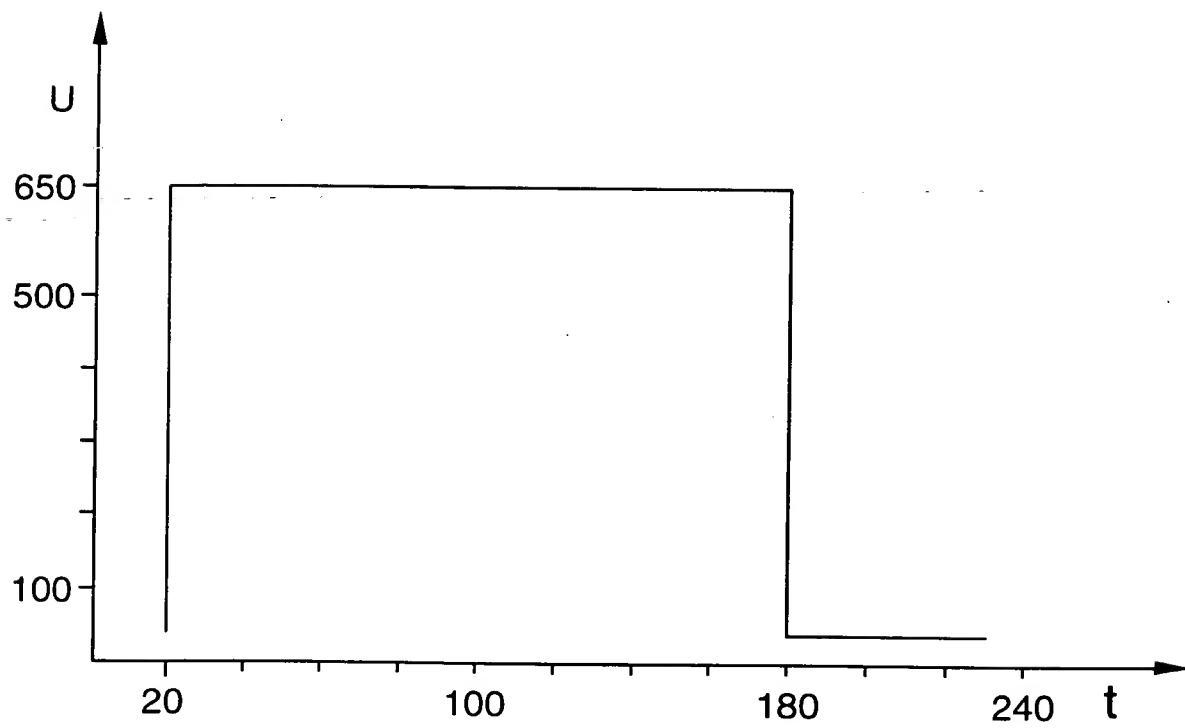


FIG. 2

ZUSAMMENFASSUNG

Plasmaborierung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Boridschicht auf einer Oberfläche durch Plasmaborieren, bei dem man einem Reaktor (10) ein Borspendermedium enthaltendes Gasmedium zuführt und in dem Reaktor (10) eine Glimmentladung erzeugt sowie eine Vorrichtung, die insbesondere zur Durchführung des genannten Verfahrens geeignet ist. Bekannte Verfahren zum Plasmaborieren von z. B. metallischen Oberflächen haben den Nachteil, daß sie nicht zu porenfreien Boridschichten führen und eignen sich daher nicht für industrielle Serienanwendungen. Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß man die Parameter der Erzeugung des in einem Behandlungsraum (11) des Reaktors (10) erzeugten Plasmas so wählen muß, daß man einen erhöhten Anteil an angeregten Borpartikeln im Plasma erhält. Man gelangt so zu porenfreien Boridschichten. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich z. B. zur Beschichtung von Bauteilen, die eine Oberfläche mit hoher Verschleißfestigkeit aufweisen müssen, da sie einer erhöhten Beanspruchung ausgesetzt sind, z. B. Zahnräder, Nockenwellen und dergleichen. Verfahrensparameter, mittels derer man die Bildung der Boridschicht beeinflussen kann, sind z. B. Spannung, Tastverhältnis, Frequenz, Temperatur, Druck bei der Erzeugung des Plasmas sowie der Gehalt des Borspendermediums und der übrigen Komponenten in dem dem Reaktor (10) zugeführten Gasmedium.

(Fig. 1)

1/2

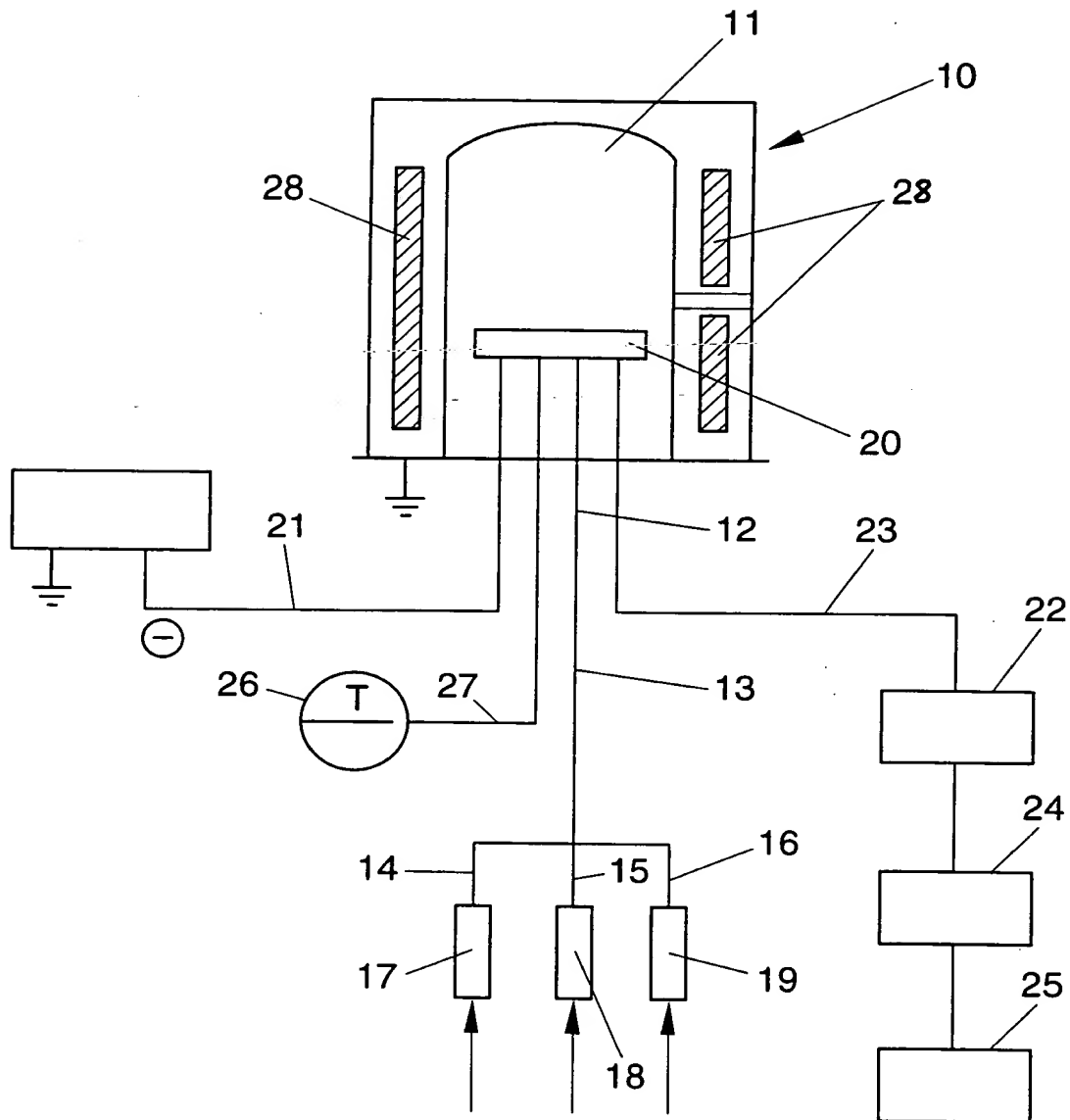


FIG. 1